

*Ministério da Agricultura,  
Pecuária e Abastecimento*

# ***Documentos***

ISSN 1518-7179  
Novembro, 2002

**04**

## **Teses e Dissertações Orientadas pela Embrapa Instrumentação Agropecuária em 2002**



## **República Federativa do Brasil**

*Fernando Henrique Cardoso*  
Presidente

## **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**

*Marcus Vinicius Pratini de Moraes*  
Ministro

## **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa**

### **Conselho de Administração**

*Márcio Fortes de Almeida*  
Presidente

*Alberto Duque Portugal*  
Vice-Presidente

*Dietrich Garhard Quast*  
*José Honório Accarini*  
*Sérgio Fausto*  
*Urbano Campos Ribeiral*  
Membros

### **Diretoria Executiva da Embrapa**

*Alberto Duque Portugal*  
Diretor-Presidente

*Dante Daniel Giacomelli Scolari*  
*José Roberto Rodrigues Peres*  
*Bonifácio Hideyuki Nakasu*  
Diretores-Executivos

### **Embrapa Instrumentação Agropecuária**

*Ladislau Martin Neto*  
Chefe-Geral

*Álvaro Macedo da Silva*  
Chefe-Adjunto de Administração

*Luiz Henrique Capparelli Mattoso*  
Chefe-Adjunto de Pesquisa e Desenvolvimento

*Elomir Antonio Perussi de Jesus*  
Gerente da Área de Comunicação e Negócios



*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
Embrapa Instrumentação Agropecuária  
Ministério da Agricultura e do Abastecimento*

*ISSN 1518-7179*

*Novembro, 2002*

## ***Documentos 04***

### **Teses e Dissertações Orientadas pela Embrapa Instrumentação Agropecuária em 2002**

Janis Aparecida Baldovinotti  
Odilio Benedito Garrido de Assis  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso  
Ladislau Martin Neto

São Carlos, SP  
2002

**Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:**

Embrapa Instrumentação Agropecuária

Rua XV de Novembro, 1452

Caixa Postal 741

CEP 13560-970 - São Carlos-SP

Fone: (16) 274 2477

Fax: (16) 272 5958

www.cnpdia.embrapa.br

E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

**Comitê de Publicações da Unidade**

Presidente: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Secretária-Executiva: Janis Aparecida Baldovinotti

Membros: Dr. Odílio Benedito Garrido de Assis,

Dr. João de Mendonça Naime,

Dr. Rubens Bernardes Filho,

Dr. Washington Luiz de Barros Melo

Membro Suplente: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori

Supervisor editorial: Dr. Odílio Benedito Garrido de Assis

Revisor de texto: Janis Aparecida Baldovinotti

Normalização bibliográfica: Janis Aparecida Baldovinotti

Tratamento de ilustrações: Valentim Monzane

Foto(s) capa: Rubens Bernardes Filho

Editoração eletrônica: Valentim Monzane

**1ª edição**

1ª impressão (2002): tiragem 300

**Todos os direitos reservados.**

**A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,  
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).**

**CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.**

**Embrapa Instrumentação Agropecuária**

---

Assis, Odílio Benedito Garrido de

Teses e dissertações orientadas pela Embrapa Instrumentação Agropecuária em 2002. / Odílio Benedito Garrido de Assis, Janis Aparecida Baldovinotti, Luiz Henrique Capparelli Mattoso e Ladislau Martin Neto. -- São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2002.

28 p. -- (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Documentos, ISSN 1518-7179; n. 4).

1. Teses orientadas. 2. Dissertações orientadas. I. Baldovinotti, Janis Aparecida. II. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. III. Martin Neto, Ladislau. IV. Embrapa Instrumentação Agropecuária. V. Título. VI. Série.

**CDD (21. ed.) 808.062**

© Embrapa 2002

# Autores

**Janis Aparecida Baldovinotti**

Mestrado, Bibliotecária, Embrapa Instrumentação Agropecuária,  
Rua XV de Novembro, 1452, Caixa Postal 741,  
CEP 13560-970, São Carlos, São Paulo,  
janis@cnpdia.embrapa.br

**Odílio Benedito Garrido de Assis**

Doutor, Físico, Embrapa Instrumentação Agropecuária,  
Rua XV de Novembro, 1452, Caixa Postal 741,  
CEP 13560-970, São Carlos, São Paulo,  
odilio@cnpdia.embrapa.br

**Luiz Henrique Capparelli Mattoso**

Doutor, Eng. de Materiais, Embrapa Instrumentação Agropecuária,  
Rua XV de Novembro, 1452, Caixa Postal 741,  
CEP 13560-970, São Carlos, São Paulo,  
mattoso@cnpdia.embrapa.br

**Ladislau Martin Neto**

Doutor, Físico, Embrapa Instrumentação Agropecuária,  
Rua XV de Novembro, 1452, Caixa Postal 741,  
CEP 13560-970, São Carlos, São Paulo,  
martin@cnpdia.embrapa.br

# **Apresentação**

O Centro Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento de Instrumentação Agropecuária Embrapa Instrumentação Agropecuária, é um dos centros temáticos da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), caracterizando-se como uma instituição de ciência e tecnologia em instrumentação, voltada principalmente para o desenvolvimento de resultados que contribuam para o agronegócio brasileiro, por meio de geração, adaptação e transferência de conhecimentos e tecnologias em instrumentação.

Desde sua criação em novembro de 1984, a Embrapa Instrumentação Agropecuária tem se caracterizado pela interdisciplinaridade na utilização e produção de conhecimentos de fronteira. Entende-se por instrumentação o desenvolvimento de métodos, conceitos e projetos, construções, manutenção com engenharia, utilização de sistemas, sensores e atuadores para: observações, medição e controle, comunicação e processamento de sinais e imagens. As aplicações são em variados temas como ciência do solo, meio ambiente, biotecnologia, fruticultura, pós-colheita, novos materiais, agricultura de precisão, agricultura e agroindústria familiar, automação de processos e qualidade de produtos e matérias-primas.

A grande maioria de seus pesquisadores é constituída por doutores credenciados como orientadores externos nos diversos programas de pós-graduação da Universidade de São Paulo - USP e Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, o que possibilita a orientação e formação de recursos humanos em área inovadora como a instrumentação agropecuária.

Nesta edição da série Documentos, encontram-se relacionados os títulos e resumos (em português e inglês) das teses e dissertações defendidas por alunos orientados por pesquisadores da unidade ao longo do ano de 2002 (listadas em ordem alfabética do nome do aluno). Esta relação possibilita uma visão da abrangência, relevância e conteúdos dos temas e estudos realizados.

Ladislau Martin Neto  
Chefe Geral

# Sumário

Desenvolvimento de materiais para aplicação em sensores gustativos de cafés .....	7
Um novo método para medidas de gotas de chuva com técnicas do processamento digital de imagens .....	9
Utilização de tomografia por ressonância magnética nuclear para sexagem de aves silvestres sem dimorfismo sexual .....	10
Estudo de filmes poliméricos ultrafinos de polianilinas para aplicação em sensores .....	11
Fabricação de elementos vítreos porosos para o depósito de polímeros visando a obtenção de membranas com superfícies ativas .....	13
Caracterização da <i>Xanthomonas axonopodis</i> pv. <i>citri</i> e <i>Xylella fastidiosa</i> e seus processos metabólicos por RMN, FTIR e EPR .....	15
Desenvolvimento de compósitos de resina fenólica reforçados por tecidos híbridos juta/algodão .....	16
Estudos espectroscópicos e cromatográficos de substâncias húmicas de solos sob diferentes sistemas de preparo .....	18
Preparação e caracterização de compósitos poliméricos de polipropileno e fibras de sisal benziladas em diferentes condições .....	19
Caracterização de forças de adesão em materiais utilizando a microscopia de força atômica .....	20
Caracterização de sítios hidrofóbicos em substâncias húmicas e interações com pesticidas determinados por espectroscopia, microscopia e polarografia .....	22
Sistema para tomada de decisão sobre zonas de risco agroclimático com técnicas do processamento de imagens digitais .....	23
Medidas lineares e classificação em bovinos com técnicas do processamento de imagens digitais .....	25
Caracterização e utilização de filmes ultrafinos poliméricos em sistemas líquidos através da técnica da reflectometria no domínio do tempo .....	25
Método complementar de análise da qualidade de madeira com técnicas do processamento digital de imagens .....	27

# **Teses e Dissertações Orientadas pela Embrapa Instrumentação Agropecuária em 2002**

---

Odilio Benedito Garrido de Assis  
Janis Aparecida Baldovinotti  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso  
Ladislau Martin Neto

**“Desenvolvimento de materiais para aplicação em sensores gustativos de cafés”**

**“Development of materials for application in sensors for coffees”**

Dissertação Mestrado Alessandra Firmino EESC/IFSC/IQSC/USP (Interunidades  
Ciência e Engenharia de Materiais)

Orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

## **Resumo:**

Esta dissertação apresenta a preparação, caracterização e desenvolvimento de sensores gustativos poliméricos para aplicação na avaliação do paladar e da qualidade global de diversos tipos de blends de café, diferenciando e classificando-os em diferentes categorias já padronizadas pelos degustadores especializados em café, pertencentes ao GAC (Grupo de Avaliadores de Café) do Sindicato das Indústrias de Café do Estado de São Paulo e do ITAL (Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, SP). Os sensores gustativos poliméricos para aplicação em sistemas líquidos, denominados “língua eletrônica”, foram formados por microeletrodos interdigitados de ouro, nos quais foram depositados por automontagem (self-assembly SA) filmes ultrafinos de POEA, poli(o-etoxianilina), mistos com lignina sulfonada (LS) e lipídios, em diferentes combinações. O controle de crescimento, a caracterização estrutural e morfológica dos filmes automontados e o estudo das interações entre os filmes e as substâncias químicas de interesse no café foram feitos através das técnicas de espectroscopia na região do UV-Visível (UV-Visível), microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O desempenho dos sensores gustativos foi investigado segundo sua eletroatividade, sensibilidade e seletividade através de medidas de condutividade elétrica em corrente alternada (AC). A composição de cada sensor foi otimizada, a fim de se obter um padrão



de resposta elétrica em uma dada frequência (10KHz) para cada categoria de café estudado, com a posterior análise estatística por PCA (*Principal Component Analysis*). O processo de automontagem permitiu a preparação dos filmes ultra-finos de POEA, de POEA/LS e de lipídios com controle da espessura e nanoarquitetura desejada, sendo a deposição de camadas governada por pontes de hidrogênio e interação iônica. Através da caracterização morfológica dos filmes por AFM e MEV foi possível observar o comportamento dos filmes quanto a sua reprodutibilidade e reversibilidade como sensores. Através de medidas elétricas em corrente alternada (AC) e análise estatística através de PCA verificamos que a língua eletrônica foi seletiva de maneira distinta frente todas as soluções analisadas: NaCl, HCl, Sacarose e Quirino (paladares) e a vários tipos de cafés: blends de composição variada entre espécies, cafés originados de diversos tipos de cultivo e processamentos industriais chamados diferenciados (orgânicos, solúveis e descafeinados, cafés comerciais incluindo os cafés tipo exportação e cafés de péssima qualidade não recomendáveis ao consumo.

#### **Abstract:**

This work presents the preparation, characterization and development of taste sensors for application in the evaluation of the taste, global quality of diverse types and blends of coffee, differentiating and classifying them in different categories established for specialized appraisers in coffee, which pertain to the GAC (Coffee Appraisers Group) form SINDICAFÉ-SP and ITAL (Technological Food Institute, Campinas SP). The taste sensors for application in liquid systems, called electronic tongue, was formed on interdigitated gold microelectrodes, in which thin films of POEA (poly(o-etoxyaniline)) mixed with sulfonated lignin (LS) and lipids were deposited by self-assembly technique, in different combinations. The self-assembled films were characterized by microscopic (electronic scanning and atomic force), electric conductivity (AC) and spectroscopic (UV-Vis) techniques, and the interactions between the films and chemical substances presents in the coffee were studied by: spectroscopic (UV-Vis) and microscopic (MEV and AFM) techniques. The performance of the taste sensors according to electroactivity, sensitivity and selectivity was realized by electrical measurements in alternated current (AC). The composition of each sensor was optimized to obtain an electric response in a constant frequency (10KHz) for each category of coffee, with a posterior statistic analysis by PCA (Principal Component Analysis). The self-assembly technique allowed the preparation POEA, POEA/LS and lipids thin films with control of thickness. Through the morphological characterization of films by UV-Visible, AFM and MEV was possible to observe reproducibility and reversibility of the sensors. Through electric measurements in alternated current (AC) and by principal component analysis (PCA) we verified the good selectivity of the electronic tongue in solutions of NaCl, HCl, sucrose and quinine (palates) and some types of coffees: blends with composition varied between the species, coffees from

diverse types of culture and industrial proceedings (organic, soluble and decaffeinated), comercial coffees including exportation type coffees and bad quality coffees.

**“Um novo método para medidas de gotas de chuva com técnicas do processamento digital de imagens”**

**“A new methodology for raindrop analysis using image processing techniques”**

Dissertação Mestrado Ana Cláudia Martinez EESC/USP (Engenharia Elétrica)  
Orientador: Dr. Paulo E. Cruvinel

**Resumo:**

Um novo método para avaliação do tamanho de gotas de chuva e sua distribuição é apresentado. O método é baseado no processamento de imagens com o uso da transformada de Hough circular em conjunto com as técnicas de *Backmapping* e análise de vizinhança. Esta metodologia trás vantagens uma vez que viabiliza medidas diretas e de forma automática para identificação e contagem de gotas de chuva.

A calibração do método foi desenvolvida utilizando padrões de gotas conhecidos. Gotas na faixa de 1  $\mu$ m a 85  $\mu$ m de diâmetro foram automaticamente reconhecidas e medidas com sucesso. Resultados mostram erro médio percentual não maior que 3,61%.

Adicionalmente é apresentado uma comparação de resultados obtidos com um método de análise de correlação em frequência e contagem direta. Resultados mostram a potencialidade da metodologia desenvolvida para aplicações agrícolas.

**Abstract:**

A new method for evaluating raindrop size and distribution has been developed. It is based on image processing with circular Hough fast transform composed with the Backmapping and neighborhood analysis techniques. This methodology has the advantage of being a direct measurement method that automatically identifies and counts raindrops.

Calibration was carried out using standard patterns with known raindrop sizes. Drops sizes ranging from 1  $\mu$ m sizes to 85 $\mu$ m in diameter has been automatically recognized and successfully measured. Results show perceptual average error not larger than 3,61%.

In addition a comparison of results with the correlation analysis in the frequency domain and directed counts methods are presented. Results show the suitability of developed methodology.

**“Utilização de tomografia por ressonância magnética nuclear para sexagem de aves silvestres sem dimorfismo sexual”**

**“Utilization of nuclear magnetic resonance tomography for sex identification in wild birds without sexual dimorphism”**

Dissertação Mestrado Angélica Paula Grando EESC/Fac. Medicina de Rib. Preto/IQSC/USP (Interunidades Bioengenharia)  
Orientador: Dr. Rubens Bernardes Filho

**Resumo:**

O rápido declínio da vida silvícola do planeta tem levado inúmeros pesquisadores a discutirem diferentes estratégias de conservação, tanto com a manutenção dos animais em seus próprios habitats naturais, como pela propagação em cativeiro. A reprodução de aves em cativeiro é dificultada quando esses animais não apresentam dimorfismo sexual (ausente em muitas espécies, especialmente em psitacídeos), requerendo a realização de métodos de sexagem para a formação de casais. Dessa forma, foi estudado o uso da tomografia por ressonância magnética nuclear (TRMN) para a sexagem de aves silvestres sem dimorfismo sexual, por meio da visualização de seus órgãos reprodutivos. Dez animais da espécie *Aratinga leucophthalmus* foram anestesiados e submetidos a exames tomográficos. Nas imagens tomográficas adquiridas, pôde-se visualizar os testículos determinando o sexo masculino em aves sexualmente maduras. Entretanto, nas fêmeas, o formato anatômico do ovário esquerdo (provavelmente imaturo) não permitiu que ele fosse caracterizado com precisão por esse método. Para a confirmação dos resultados dos exames tomográficos, foram realizadas análises de polimorfismo de DNA.

**Abstract:**

The fast decline of wild life on the planet has led innumerable researchers to discuss different conservation strategies by both maintaining animals in their own natural habitat and reproducing in captivity. Reproduction in captivity becomes difficult when these animals do not present sexual dimorphism (absent in many species, specially in psittacines), requiring the use of methods for sex identification to form couples. Thus the use of magnetic resonance imaging (MRI) to identify the sex of birds without sexual dimorphism through the visualization of their reproductive organs has been studied. Ten animals of the

*Aratinga leucophthalmus* species were anaesthetized and subject to tomographic exams. In the tomographic images obtained it was possible to visualize the testicles identifying the male sex in sexually mature birds. However, in the females, the left ovary (possible immaturity) could not be precisely characterized by this method, due to its anatomical shape. To confirm the results of the tomographic exams, analyses of DNA polymorphism were performed

### **“Estudo de filmes poliméricos ultrafinos de polianilinas para aplicação em sensores”**

### **“Study of polymeric ultra-thin films of polyaniline for sensor application”**

Dissertação de Mestrado Carlos Eduardo Borato EESC/IFSC/IQSC/USP  
(Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais)  
Orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

#### **Resumo:**

Filmes ultrafinos de polímeros condutores, polímeros naturais e lipídios foram depositados sobre microeletrodos interdigitados a fim de se desenvolver sensores capazes de detectar gases liberados durante o processo de amadurecimento de frutas e avaliar a qualidade de bebidas. Foi investigado o efeito do ácido dopante em um filme self-assembly de poli(*o*-etoxianilina) (POEA) na detecção do gás etileno utilizando-se medidas elétricas em corrente contínua (DC). Observou-se um aumento na sensibilidade do dispositivo aos gases quando o polímero é dopado com o ácido *p*-toluenosulfônico, acompanhado de um comportamento não ôhmico na resposta elétrica do sensor. Em contraste, a dopagem da POEA em ácido clorídrico indica um comportamento ôhmico, porém sem melhorar a sensibilidade do sensor polimérico ao gás. O sensoramento dos gases etileno e CO<sub>2</sub> também foi realizado por meio das medidas elétricas em corrente alternada (AC), que se mostrou mais eficiente tanto na aquisição dos dados quanto na sensibilidade do sensor aos gases de interesse. A variação de umidade foi observada de forma bastante pronunciada pelo sensor polimérico, que demonstrou menores valores de resistência elétrica para maiores valores de umidade relativa. A combinação das diferentes técnicas de deposição de filmes ultrafinos, automontagem (SA) e Langmuir Blodgett (LB), e a escolha adequada de diversos materiais (poliméricos condutores, lignina e lipídio) para a fabricação das unidades sensoriais de uma “língua eletrônica” permitiu o reconhecimento de soluções padrões de paladares distintos e a análise da qualidade de vinhos. A sensibilidade da língua eletrônica mostrou-se acima da sensibilidade humana, sendo muito eficiente tanto na diferenciação de vinhos com características semelhantes de paladar, como por exemplo, distinguir Cabernet Sauvignon de

Carbenet Franc como entre vinhos rosados, brancos e tintos de diferentes tipos e produtores. A eficiência da língua eletrônica na análise de vinhos foi melhorada escolhendo unidades sensoriais que se apresentaram mais distantes no plano gerado pelo PCA ("loading plot") em função das medidas elétricas. O modelo teórico que combina capacitores e resistores em um circuito equivalente descreveu com muito boa aproximação o comportamento do sistema em estudo, o que foi evidenciado pela boa concordância entre os valores calculados e aqueles encontrados na literatura para as constantes dielétricas do 16-mero e ácido esteárico.

#### **Abstract:**

Ultra-thin films of conducting polymers, a natural polymer and a lipid-like material were deposited onto gold interdigitated microelectrodes envisaging the development of sensors able to detect gases released in the fruit ripening process and also to evaluate the quality of some beverages. It was checked the doping effect over a self-assembled film of poly(*o*-ethoxyaniline) (POEA) regarding to the detection of ethylene through DC measurements. The POEA doping with *p*-toluenesulphonic acid (TSA) leads to a non-ohmic behaviour and to an increase in the sensitivity of the device. On the other hand, HCl doping points to an ohmic behaviour regardless to the gas with no improvement in the sensor sensitivity. AC measurements were also acquired in the assessment of the sensor, displaying a better data acquisition and a higher sensibility of the polymeric film to the gaseous species analysed. The humidity effect was quite strong in the sensor response, as the polymeric film became more conducting at high humidity environments. The combination of the self-assembly and Langmuir-Blodgett techniques together with the right choice of the materials (conducting polymers, a natural polymer and stearic acid) to make the sensing units of an electronic tongue allowed the distinction of tastants and the appraisal of wine quality in a simple and cheaper way than the conventional techniques normally employed in the analysis of complex liquid systems. The threshold of the device was quite below of that observed in humans, and a very good efficiency was observed in the distinction of similar wines, e.g., Cabernet Sauvignon and Cabernet Franc as well as between white, rose and red wines from different types and producers. The device efficiency could be improved through the choice of the sensing units that were positively distant each other in a loading plot using Principal Component Analysis. A theoretical model using an equivalent circuit described well the system investigated providing a very good agreement between the relative permittivity values found in the literature and those from the curve fitting for 16-mer polyaniline and stearic acid.

**“Fabricação de elementos vítreos porosos para o depósito de polímeros visando a obtenção de membranas com superfícies ativas”**

**“The processing of vitreous porous elements for polymers deposition aiming at active surface membranes”**

Tese Doutorado Delia do Carmo Vieira EESC/IFSC/IQSC/USP (Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais)

Orientador: Dr. Odílio Benedito Garrido de Assis

**Resumo:**

Este trabalho tem como foco dois aspectos principais: i) O processamento e caracterização de elementos porosos vítreos, a partir de vidro reciclado e ii) A deposição de filmes de quitosana (CHI) e carboximetilcelulose (CMC), e avaliação do caráter ativo superficial, objetivando a interação com o herbicida atrazina (ATZ) em meio aquoso.

O processamento seguiu o princípio do preenchimento (*filler principle*), fazendo uso dos sais NaCl e o  $\text{MgCO}_3$  como fases formadoras de poros. A caracterização mostra que o NaCl, age como um elemento solúvel, inerte, exceto na interface NaCl-matriz vítrea, cuja estrutura cristalina final é a cristobalita. Contrariamente, o  $\text{MgCO}_3$  reage com a matriz introduzindo novas fases como o  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ . A estrutura final, de poros e da matriz, é distinta para cada um dos sais utilizados, principalmente quanto ao aspecto morfológico dos poros e onde análises semiquantitativas mostraram que o cátion  $\text{Na}^+$  na interface vidro-NaCl e o íon  $\text{Mg}^{++}$  atuam como modificadores de cadeia. Medidas de porosimetria indicam que nos materiais processados com NaCl as estruturas dos poros são abertas com uniformidade na distribuição dos tamanhos e com certa regularidade de formatos quando comparados com os materiais processados com  $\text{MgCO}_3$ .

Com respeito a interação herbicida materiais vítreos, esta foi avaliada por técnicas espectroscópicas, podendo-se inferir que há interação entre as superfícies ativadas quimicamente e a ATZ. A remoção do herbicida por filtragem simples através dos filmes de CHI e filmes de CHI + CMC depositados sobre as membranas foram inferiores numericamente aos valores obtidos pela ação da superfície vítrea ausente de filmes. Entretanto, os resultados indicam que ocorre uma melhor interação entre a CHI e o ATZ, quando ambos estão em solução a  $\text{pH} = 3,0$ . Por espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios-X (XPS) fotoelétrons excitados por raios-X O (1s), C (1s), N (1s) e Cl (2s) confirmando as interações com o herbicida, porém não sendo possível inferir se esta se dá por algum grupo proveniente da CHI ou por sítios livres disponíveis na superfície vítrea.

Análises numéricas indicam remoções de ATZ na ordem de 10-12% com respeito as medidas realizadas em sistemas contendo uma única membrana. Avaliação complementar da remoção do metal (Cd) confirmam a vantagem das superfícies depositadas com CHI, para este tipo de interação, indicando que sistemas compostos podem ser vantajosos na remoção de contaminantes diversos.

**Abstract:**

This work is focused in two main aspects: *i*) The processing and characterization of porous vitreous pieces, produced from waste glass and *ii*) The deposition of chitosan (CHI) and carboxymethylcellulose (CMC) on the vitreous surface, and the evaluation of the active aspects aiming at interactions with the herbicide atrazine (ATZ) in aqueous medium.

The processing follows the filler principle making use of NaCl and MgCO<sub>3</sub> as porous phases formation. Characterization showed that NaCl acts as a soluble, inert phase, with interaction over NaCl-Matrix interface, resulting in cristobalite phase as final structure. Conversely, the MgCO<sub>3</sub> reacts along the matrix generating new phases such as CaMg(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. The final porous and matrix structure also differs to each used salt, mainly concerning morphological aspects of the porous where semiquantitative analysis point to the Na<sup>+</sup> in glass-NaCl interface and to Mg<sup>++</sup> as the main chain modifiers. Measurements by porosimetry has showed that in the materials processed with NaCl the porous structure are typically open with uniform size distribution and present a certain regularity of forms when compared with the membranes processed with MgCO<sub>3</sub>.

Concerning an herbicide interaction, which was evaluated by spectroscopic techniques inferring interaction between chemically active surfaces and ATZ. The herbicide removal through CHI and CHI + CMC deposited films resulted numerically lower than those values attained to glass surface absent of films. Nevertheless, the results point that to a better interaction between CHI and ATZ when both are dissolved at pH 3,0. By XPS scanning it was possible to follow the variation of the surface concentration with increasing of the elements O (1s), C (1s), N (1s) e Cl (2s) confirming surface interaction, despite not being feasible to define what functional groups take place in the interaction. Numerical analysis presents herbicide removal in the order of 10-12% concerning measure performed over a single membrane. Complementary tests of metal removal (Cd) confirmed the advantage of CHI surface in this type of interaction, making evident that composed filtration system could be ideal in the removal of distinct contaminants.

**“Caracterização da *Xanthomonas axonopodis* pv. *citri* e *Xylella fastidiosa* e seus processos metabólicos por RMN, FTIR e EPR”****“Characterization of the *Xanthomonas axonopodis* pv. *citri* and *Xylella fastidiosa* and their metabolic processes by NMR, FTIR and EPR”**

Tese Doutorado Denise Osiro IQSC/USP (Química Analítica)

Orientador: Dr. Luiz Alberto Colnago

**Resumo:**

A composição química e o metabolismo das bactérias *Xylella fastidiosa* (Xf) e *Xanthomonas axonopodis* pv. *citri* (Xac) foram analisadas pelas espectroscopias de FTIR, RMN, RPE e UV-visível. Os espectros de FTIR e de RMN de  $^{13}\text{C}$  em estado sólido das bactérias são devidos às proteínas, exopolissacarídeos (EPSs) e ácidos graxos. Os espectros não mostraram nenhum sinal relacionado a ácidos nucleicos. As análises por RMN permitem determinar a razão EPS/proteínas e a presença de ácidos graxos. As análises por FTIR foram feitas pela razão entre a intensidade dos sinais, sendo calculado a razão EPS/proteína ( $1100/1500\text{ cm}^{-1}$ ), a razão acetato/EPS ( $1740/1100\text{ cm}^{-1}$ ) e a razão piruvato/EPS ( $1650/(1100/1500)\text{ cm}^{-1}$ ). O FTIR também foi usado para estudar o comportamento da Xac em meio M9 e em meio contendo  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ . A cultura com  $\text{Mn}^{2+}$  apresentou um comportamento semelhante à cultura sem adição de íons metálicos (M9). A cultura com  $\text{Cu}^{2+}$  teve um comportamento diferente da de M9 e, pelos espectros de FTIR, apresentou uma maior quantidade de EPS na bactéria. Isto sugere que o EPS é usado como um mecanismo de defesa da célula. As análises por RPE sugeriram que o  $\text{Cu}^{2+}$  liga-se ao EPS, complexando-se aos átomos de oxigênio dos grupos hidroxila e/ou carboxílicos. Foi também estudado o metabolismo da Xac usando substratos marcados com  $^{13}\text{C}$  (glicose, acetato de sódio e ácido fórmico) por RMN em estado sólido e solução. Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  em solução mostrou a formação de etanol, acetato, formato,  $\text{CO}_2$  e  $\text{HCO}_3^-$ . Pelos espectros e RMN de  $^{13}\text{C}$  em estado sólido foi observado principalmente a presença de EPS e ácidos graxos na bactéria.

**Abstract:**

The chemical composition and metabolism of *Xylella fastidiosa* (Xf) and *Xanthomonas axonopodis* pv. *citri* (Xac) were analyzed by FTIR, NMR, EPR and UV-visible spectroscopies. The FTIR and solid state  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of the bacteria are due to proteins, exopolysaccharides and fatty acids. The spectra did not show any signal related to nucleic acids. The NMR analysis was able to show the EPS/protein ratio and the presence of fatty acids. The FTIR analysis was used to calculate the EPS/protein ratio ( $1100/1500\text{ cm}^{-1}$ ) and the acetate/EPS ( $1740/1100\text{ cm}^{-1}$ ) and pyruvate/EPS ( $1650/(1100/1500)\text{ cm}^{-1}$ )



ones. The FTIR was also used to study the behavior of Xac in the culture with normal media M9 and with the addition of  $Mn^{2+}$  and  $Cu^{2+}$ . The  $Mn^{2+}$  culture and FTIR spectra are similar to the M9 culture without this ion. The  $Cu^{2+}$  culture did not behave like M9, and the FTIR spectra show a higher amount of EPS in the bacteria. This suggests that the EPS is used as a cell defense mechanism. The EPR analysis suggests that  $Cu^{2+}$  binds to the EPS, complexing to oxygen atoms of hydroxyl and/or carboxylic groups. We also studied the Xac metabolism using  $^{13}C$  labeled substrate (glucose, sodium acetate and formic acid) by solution and solid state NMR. The NMR spectra of the hydrated bacteria showed the formation of several products like ethanol, acetate, format,  $CO_2$  and  $HCO_3^-$ . It was mainly observed the presence of EPS and fatty acids in the solid state  $^{13}C$  NMR spectra of the bacteria.

### **“Desenvolvimento de compósitos de resina fenólica reforçados por tecidos híbridos juta/algodão”**

### **“Development of phenolic composites reinforced with jute/cotton hybrid fabrics”**

Dissertação Mestrado: Eliton Souto de Medeiros UFSCar (Ciências e Engenharia de Materiais)

Orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

#### **Resumo:**

Nos últimos anos tem havido uma busca crescente por reforços de baixo custo, biodegradáveis, que sejam provenientes de fontes renováveis de matérias-primas e que possuam boas propriedades mecânicas e térmicas e não causem danos ambientais. As fibras vegetais satisfazem parcialmente a esses requisitos e quando se usa mais de um tipo de fibra combinada em um tecido podem ser particularmente atrativas por exibirem uma combinação de propriedades e custos. Este trabalho apresenta um estudo de compósitos de resina fenólica reforçados por tecidos híbridos de juta e algodão. Os compósitos foram caracterizados por calorimetria exploratória diferencial, espectroscopia de infravermelho, termogravimetria, ensaios mecânicos de tração, flexão e impacto, análise térmica dinâmico-mecânica, microscopia eletrônica de varredura e sua inflamabilidade medida através do índice de oxigênio (LOI) e teste de queima vertical (UL-94). Os ensaios mecânico e dinâmico-mecânico foram realizados a 0, 45 e 90° em relação à orientação das fibras de juta, para avaliar o efeito do tipo, teor e orientação das fibras nestas propriedades. Os compósitos produzidos apresentaram boa estabilidade térmica e resistência a inflamabilidade moderada. Os comportamentos mecânico (tração, flexão e impacto) e dinâmico-mecânico foram bastante dependentes da direção de teste, ou seja, da orientação, teor e tipo de fibra usada, bem como das características dos tecidos

usados. O grau de anisotropia aumentou com o aumento no ângulo de teste e depende fortemente do tipo de compósito. Os compósitos testados a 45 e 90° exibiram um modo de falha controlado combinado com um “pull-out” sucessivo das fibras, enquanto que aqueles testados a 0° exibiram um modo de falha catastrófico. Porém, foi possível produzir compósitos com propriedades mecânicas melhores e menor grau de anisotropia através da fabricação de laminados com camadas alternadas e com ângulos de orientação distintos. A fibra de juta promove um efeito reforçante elevado, enquanto que o algodão evita a falha catastrófica. Nos compósitos estudados, a combinação de propriedades das fibras de juta e algodão é adequada para aplicações em componentes estruturais leves que sejam submetidos a esforços de intensidade média.

**Abstract:**

There is an increasing search for fibers from ecological friendly, low cost, biodegradable, and renewable resources, and that possess good mechanical and thermal properties. Natural fibers partially fulfill those requirements and when more than one fiber type is used in a fabric, they exhibit a combination of properties and costs that is of great interest for reinforced polymer industry. In this work a study on phenolic composites reinforced with jute/cotton hybrid fabrics was performed. The composites were characterized by differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy, thermogravimetry, mechanical tests (tensile, flexural and impact), dynamic-mechanical thermal analysis, scanning electron microscopy, and flammability (limited oxygen index / LOI and vertical burning test according to UL-94 standard). Mechanical and dynamic-mechanical tests were performed at 0, 45 and 90° in relation to jute fiber orientation, in order to evaluate the effect of fiber type, content and orientation on these properties. Results showed that composites presented good thermal stability and a relative low flammability. Mechanical and dynamic-mechanical behaviors are dependent on test direction, i.e., depend on fiber content, orientation and type and, therefore, on the characteristics of the fabrics. Anisotropy degree increased with increasing test angle and depends strongly on composite type. Composites tested at 45 and 90° exhibited a controlled brittle failure combined with a successive fiber pull-out, while those tested at longitudinal direction (0°) exhibited a catastrophic failure mode. However, it was possible to produce composites with higher mechanical properties and lower anisotropy degree by the production of angle-ply laminates. Jute promotes a higher reinforcing effect and cotton avoids catastrophic failure. The combination of jute and cotton properties in the studied composites is suitable for lightweight structural applications.

**“Estudos espectroscópicos e cromatográficos de substâncias húmicas de solos sob diferentes sistemas de preparo”****“Spectroscopic and chromatographic studies of humic substances from soil under different tillage systems”**

Tese Doutorado Etelvino Henrique Novotny IQSC/USP (Físico-Química)

Orientador: Dr. Ladislau Martin Neto

**Resumo:**

Neste trabalho efetuou-se um detalhado estudo metodológico das técnicas empregadas para a caracterização espectroscópica e cromatográfica dos ácidos húmicos. Neste estudo demonstrou-se que outros fatores, além de características intrínsecas dos ácidos húmicos, podem afetar os resultados obtidos pelas diferentes técnicas espectroscópicas utilizadas. Dentre estes fatores o mais importante foi o íon vanadila ( $\text{VO}^{2-}$ ) residual que afetou drasticamente os resultados das análises espectroscópicas levando à supressão: dos sinais de RMN de  $^{13}\text{C}$  de grupos hidrofílicos; dos sinais de RPE dos radicais livres orgânicos; e da intensidade de fluorescência. Pela supressão seletiva dos sinais de RMN de  $^{13}\text{C}$  dos grupos carboxilas e daqueles associados a carboidratos podê-se inferir que estas estruturas possivelmente estejam diretamente envolvidas na complexação do  $\text{VO}^{2-}$ , assim como a supressão dos sinais de fluorescência e de RPE dos radicais livres orgânicos indicaram que estes radicais e estruturas fluorescentes também podem estar envolvidas na complexação deste íon ou então o efeito do íon paramagnético pode difundir-se facilmente pela estrutura dos ácidos húmicos. Adicionalmente os ácidos húmicos com maior conteúdo de  $\text{VO}^{2+}$  apresentaram um maior tamanho molecular aparente, indicando um possível efeito agregante deste íon. A análise multivariada dos dados obtidos possibilitou o isolamento destes efeitos do  $\text{VO}^{2-}$  e as novas variáveis obtidas pela técnica dos componentes principais, independentes do conteúdo deste íon, indicaram que o cultivo mais intenso do solo levou ao acúmulo relativo de estruturas mais recalcitrantes e com maiores conteúdos de estruturas associadas à lignina e C-Alquila de cadeia longa. Além disto observou-se que o sinal dos radicais livres orgânicos dos ácidos húmicos era devido à pelo menos dois centros paramagnéticos distintos sendo que  $\text{VO}^{2+}$  suprimiu preferencialmente o sinal com maior valor-g, atribuído a radicais livres orgânicos onde o elétron desemparelhado estaria delocalizado sobre átomos de oxigênio.

**Abstract:**

In this work it was realized a detailed methodological studies of spectroscopic and chromatographic techniques that were applied in the humic substances characterization. In these studies it was demonstrated that, besides the intrinsic

characteristics of humic substances, there are other factors which can affect the results obtained with the different spectroscopic techniques utilized. Among these factors, the residual vanadyl ion ( $\text{VO}^{2-}$ ) affected drastically the spectroscopic results causing the suppression of:  $^{13}\text{C}$  NMR signals of hydrophilic groups; EPR signals from organic free radicals; and the fluorescence intensity. By the selective suppression of  $^{13}\text{C}$  NMR signals from carbohydrates and carboxyl groups it was proposed that these structures could possibly be directly involved in the  $\text{VO}^{2+}$  complexation. The suppression of fluorescence signals and EPR ones from organic free radicals indicated that or these radicals and the fluorescent structures can also be involved in the  $\text{VO}^{2+}$  complexation, either the paramagnetic ion effect can diffuse through the humic substances structures. In addition, the increase of  $\text{VO}^{2+}$  contents resulted in a higher apparent molecular size indicating a possibly aggregating effect of this ion. The multivariate analysis from the obtained data allowed the isolation of these effects from  $\text{VO}^{2-}$ . The new variables obtained by the principal components technique, independent from that ion content, indicated that the most intense cultivation of the soil lead to the relative accumulation of more recalcitrant structures associated to lignin and long chain C-alkyl. Besides this, we observed that the organic free radicals signal from humic acids was due to at least two paramagnetic centers. The residual  $\text{VO}^{2+}$  suppressed preferentially the signal with the highest g-value. This signal was assignment to organic free radicals where the unpaired electron could be delocalized on oxygen atoms.

**“Preparação e caracterização de compósitos poliméricos de polipropileno e fibras de sisal benziladas em diferentes condições”**

**“Preparation and characterization of polymer composites of polypropylene and sisal fibers benzylated in different conditions”**

Tese de Doutorado Fábio César Ferreira IQSC/USP (Físico-Química)

Orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

**Resumo:**

A utilização de fibras naturais como reforço em compósitos poliméricos visando a substituição de fibras sintéticas tem recebido grande interesse científico e tecnológico. Este trabalho apresenta um estudo realizado em fibras de sisal modificadas quimicamente por tratamento alcalino e benzilação em diferentes condições, e a caracterização de suas propriedades químicas, térmicas e morfológicas, com o objetivo de avaliar o desempenho das mesmas para a produção de compósitos com polipropileno. Os resultados dos tratamentos de benzilação mostraram que os parâmetros de concentração de hidróxido de sódio e tempo de reação foram preponderantes para a obtenção de um maior grau de substituição. Nos resultados obtidos por ressonância magnética nuclear no

estado sólido foi observado que o processo de benzilação causa mudanças consideráveis na estrutura química da celulose, principalmente, nos carbonos ligados às hidroxilas C2, C3 e C6. Os tratamentos levam a produtos mais estáveis termicamente do que as amostras de sisal sem tratamento, indicando que as amostras benziladas podem ser processadas em temperaturas maiores do que as fibras de sisal sem tratamento. Porém, a estabilidade térmica dos compósitos não apresentou alterações significativas com o tratamento das fibras. Os compósitos com fibras de sisal tratadas com hidróxido de sódio, sisal benzilado, sisal intumescido e benzilado e sisal pré-ativado e benzilado apresentaram aumento no módulo de armazenamento para temperaturas acima da temperatura ambiente, demonstrando a possibilidade de reforço da matriz polimérica pelas fibras de sisal tratadas em condições selecionadas.

#### **Abstract:**

Utilization of natural fibers as reinforcement to polymeric materials for replacing traditional synthetic fibers has gained a great scientific and technological interest, in the last decades due to the increasing search for environmental friendly materials. In this work, we study the chemical modification of sisal fibers by alkali treatment and benzylation at different conditions through their chemical, thermal and morphological characterizations to evaluate fiber performance for polypropylene composite production. Results showed that the degree of substitution in benzylation reactions is strongly influenced by sodium hydroxide concentration and reaction time. It was observed by solid state nuclear magnetic resonance ( $^{13}\text{C}$ -NMR) that benzylation reactions have caused significant changes in chemical structure of cellulose, mainly in hydroxyl bonded carbons, i.e., C2, C3 and C6. Thermogravimetric analysis showed that benzylated sisal fibers exhibit higher thermal stability indicating, therefore, that treated sisal fibers may be processed at higher temperatures compared to untreated ones. However, composites stability was not significantly affected by benzylation of the fibers. Storage modulus above room temperature measured by dynamic-mechanical thermal analysis (DMTA) increased in relation to pure polymer for all the fiber treatments, thus indicating that treated fibers is suitable to be used as reinforcement to polypropylene.

#### **“Caracterização de forças de adesão em materiais utilizando a microscopia de força atômica”**

#### **“Characterization of the adhesion forces in materials using Atomic Force Microscopy (AFM)”**

Dissertação Mestrado Fábio de Lima Leite EESC/IFSC/IQSC/-USP  
(Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais)  
Orientador: Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Jr.

**Resumo:**

O Microscópio de Força Atômico foi usado para investigar interações de força de adesão na nano-escala entre superfícies sólidas, através de medidas de curvas de força em dois ambientes: em ar e em água. As medidas de curva de força adquiridas em ar quantificaram as forças de adesão devido a componente capilar, que surge da camada de água adsorvida na superfície da amostra. Os valores médios da força de adesão para o quartzo, silício e mica foram de: 20 nN; 23 nN e 32 nN, respectivamente. As medidas realizadas em água detectaram a força de adesão devido somente as forças de van der Waals, na ausência de cargas eletrostáticas, apresentando os seguintes resultados: 6nN, 6nN e 1nN, para as amostras de quartzo, silício e mica, respectivamente. Esta análise revelou para os materiais utilizados nesse trabalho, que na nanoescala, são as condições ambientais, e não as propriedades do material que desempenha um papel mais importante nas interações adesivas entre sólidos. A caracterização da força de adesão em sólidos foi obtida através de 20 medidas realizadas no mesmo ponto, em 5 pontos distintos na mesma região e em 3 regiões distintas da amostra. Isto possibilitou investigar a variabilidade das forças de adesão na superfície em estudo, mostrando que a nano-adesão varia com a topografia e com as condições físicas locais. Mapas de adesão foram utilizados para caracterizar a heterogeneidade de superfícies atômicamente planas (mica) e superfícies rugosas (quartzo).

**Abstract:**

The atomic force microscopy was used to investigate adhesion force interactions at the nanoscale level between solid surfaces through force curve measurements in air and water. Curve force measurements acquired in air quantified the adhesion forces due to the capillary effect coming from the adsorbed liquid layer on to the sample surface. The average values of adhesion force to quartz, silicon and mica were 20 nN, 23 nN and 32 nN, respectively. The measurements in water detected only the adhesion force due to van der Waals forces, presenting the following values: 6 nN (quartz); 6 nN (silicon); and 1 nN (mica). This investigation revealed that at the nanoscale the ambient condition, and not the material properties, pave the role in the adhesive interaction between solid surfaces in the materials investigated. The characterization of adhesion force in solids was obtained throughout 20 measurements at the same point, made in 5 distinct points of the same region, and in 3 different regions of the samples. With that it was possible to explore the variability of the adhesion forces on the surface, showing that a nano-adhesion varies with both the topography and the local physical conditions of the substrates. Adhesion maps were used to characterise the heterogeneity of atomically planar surfaces (mica) and rough surfaces (quartz).

**“Caracterização de sítios hidrofóbicos em substâncias húmicas e interações com pesticidas determinados por espectroscopia, microscopia e polarografia”**

**“Characterization of hydrophobic sites in humic substances and interactions with pesticides as determined by spectroscopic, microscopic and polarographic techniques.**

Tese Doutorado Julieta Adriana Ferreira IQSC/USP (Físico-Química)

Orientador: Dr. Ladislau Martin Neto

**Resumo:**

No presente trabalho utilizou-se marcadores hidrofóbicos específicos, detectáveis pelas espectroscopias de fluorescência, ressonância paramagnética eletrônica e ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  em líquido, na identificação e caracterização de regiões hidrofóbicas nas moléculas dos ácidos húmicos em função do pH. Foram utilizados o pireno, o marcador de spin 5-SASL (ácido esteárico contendo o radical livre nitróxido na posição 5 na cadeia de hidrocarbonetos) e o  $[1-^{13}\text{C}]$ ácido oleico (cis-9-ácido octadecenóico enriquecido com 99% de  $^{13}\text{C}$  na carboxila). Foi observado pelo comportamento fluorescente do pireno uma associação entre as moléculas húmicas, sendo essa associação devida às interações hidrofóbicas, independentemente do valor do pH das suspensões. As interações entre os marcadores 5-SASL e  $[1-^{13}\text{C}]$ ácido oleico e os ácidos húmicos foram atribuídas principalmente às interações hidrofóbicas e/ou às forças de van-der-Waals nas regiões hidrofóbicas 'internas' (para valores de pH menor que 5,0) ou sítios hidrofóbicos superficiais (para valores de pH maiores que 5,0) presentes nas moléculas húmicas em suspensão. Não foi observado nenhuma contribuição iônica entre as moléculas desses marcadores e as húmicas para todo o intervalo de pH utilizado.

Estudou-se também mecanismos de interação entre os herbicidas atrazina e imazaquim com ácidos húmicos e o solo inteiro usando métodos espectroscópicos, como a ressonância paramagnética eletrônica e infravermelho com transformada de Fourier, e métodos polarográficos. Os resultados indicaram que a sorção dos herbicidas imazaquim e atrazina no solo e nos seus respectivos ácidos húmicos aumentam com o decréscimo do pH, sendo essa sorção atribuída à afinidade hidrofóbica dos herbicidas pelos colóides do solo e pelas moléculas dos ácidos húmicos. Os resultados espectroscópicos indicaram também que o imazaquim e a atrazina podem estar interagindo com os ácidos húmicos por ligações de hidrogênio e/ou transferência de próton, troca catiônica (para valores muito baixos de pH) e principalmente interações hidrofóbicas. Nenhum mecanismo forte de reação foi observado, como a transferência de carga.

**Abstract:**

In this work, hydrophobic labels were used for identifying hydrophobic sites in humic acid molecules as pH function using fluorescence, electron paramagnetic resonance and  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance techniques. The labels used were pyrene, spin label 5-SASL (stearic acid with nitroxide free radical in position 5 of hydrocarbon chain) and enriched  $[1-^{13}\text{C}]$  oleic acid (cis-9-octadecenoic acid with 99% isotopically substituted  $[1-^{13}\text{C}]$ ). From pyrene fluorescence behavior, associations among smaller humic molecules were observed, being these associations due to hydrophobic interactions for all range of pH values used. The interactions between 5-SASL and  $[1-^{13}\text{C}]$  oleic acid labels and humic acid were attributed mainly due to hydrophobic interactions and/or van-der-Waals forces. These interactions could be occurring in the 'interior' hydrophobic sites (pH below 5,0) or superficial hydrophobic groups (pH above 5,0) in the humic acid molecules in suspensions. No ionic contribution was observed between these labels and the humic molecules for all pH range used.

The reaction mechanism of herbicide imazaquin and atrazine with Brazilian soil, including its humic acid, was studied using electron paramagnetic resonance and Fourier-transform infrared spectroscopic techniques and polarographic methods. The results indicated that sorption of imazaquin and atrazine herbicides in soil and in its humic acid increased at low pH values. This way, the sorption increase can be attributed to hydrophobic affinity of herbicide molecules with soil colloids and with humic acid molecules. Spectroscopic data indicated that imazaquin and atrazine may interact with humic acid through hydrogen bonding, proton transfer and cation exchange (at low pH), and mainly hydrophobic interactions. However, no strong reaction mechanism, such as charge-transfer, was involved.

**“Sistema para tomada de decisão sobre zonas de risco agroclimático com técnicas do processamento de imagens digitais”**

**“Decision making methodology for agro-climatic zones of risk optimization in agriculture”**

Dissertação de Mestrado Luciano Pugsley UFSCar (Ciência da Computação)  
Orientador: Dr. Paulo E. Cruvinel

**Resumo:**

Nesta dissertação é apresentado um novo método para o mapeamento de imagens digitais de zonas de risco agroclimático e as bases do problema para a



tomada de decisão em ambiente rural, por meio da caracterização do potencial regional e dos riscos climáticos envolvidos ao longo do ciclo das culturas agrícolas. A metodologia desenvolvida utiliza em uma primeira etapa, a análise e o processamento de séries de dados agroclimáticos pontuais, como o cálculo de balanço hídrico e a frequência de ocorrência dos parâmetros limitantes às culturas agrícolas: risco de ocorrência de geada, deficiência hídrica no estabelecimento da cultura, deficiência hídrica na floração e excesso de chuva na colheita. Esses resultados são interpolados, com o uso de ferramentas de geoprocessamento para gerar imagens digitais que são utilizadas para obter uma imagem com percentuais de risco ponderado. Em uma Segunda etapa, com base em técnicas de segmentação de imagem digital, como segmentação por crescimento de regiões por agregação de pixel, essa imagem de risco ponderado é dividida em regiões homogêneas médias. Usando a descrição de características das regiões segmentadas, o sistema permite ligá-las aos registros dos dados geodésicos, gerando mapas geo-referenciados para o armazenamento de dados, cruzamento de informações, obtenção de mapas derivados e análise vetorial dos fatores de risco. No método, as regiões são unidas em regiões similares pela classificação bayesiana. Como resultado, o sistema possibilita selecionar a imagem que melhor representa as épocas de semeadura, gerando, como produto final, os mapas contendo zonas homogêneas, com épocas de semeadura otimizadas.

**Abstract:**

In this dissertation it is presented a methodology to support farm decision-making by characterizing regions' potential and climatic risks involved during agricultural crop cycles. It introduces agricultural zoning based on a system that classifies digital images of agroclimatic indexes. In its first step the methodology uses the analysis and processing of climatic data from weather stations through GIS tools. These results are interpolated to generate images of several limiting parameters of agricultural crops. In the next step, these images are segmented using techniques, such as regional growing segmentation by pixel aggregation and regional split/merging segmentation. By using the resulting description of characteristics, the system allows linking the region to recorded geodesic data, generating geo-referenced maps for data storage, information overlay, derivative maps generation, and vector analysis of risk factors. In this methodology the regions are merged into larger similar regions, following theoretical decision methods such as that for optimal statistical classification. As the result, the system makes it possible to generate maps containing homogeneous zones with optimized planting dates.

**“Medidas lineares e classificação em bovinos com técnicas do processamento de imagens digitais”**

**“Linear measurements for Livestock classification by means of digital image processing techniques”**

Dissertação de Mestrado Luis Carlos Levada UFSCar (Ciência da Computação)  
Orientador: Dr. Paulo E. Cruvinel

**Resumo:**

Neste trabalho de pesquisa, desenvolveu-se um método de classificação de bovinos a partir de suas medidas lineares com técnicas do processamento de imagens digitais. Uma vez, armazenadas as medidas lineares, o método possibilita a classificação de animais, o que viabiliza a melhoria da formação do rebanho e a sua identificação, como também sua manutenção. Resultados mostram a adequação da metodologia desenvolvida visto que desempenho e a confiabilidade foram objetos de comparações aos parâmetros obtidos com métodos clássicos, do segmento agropecuário, que utilizam régua e balança.

**Abstract:**

This work presents a methodology for automatic cattle classification by means of linear measurements obtained with digital image processing techniques. In addition by storing the cattle measurements the methodology allows the animal classifications, as well as it is useful for herd improvements, identifications, and maintenance. Calibrations were carried out using standard patterns with known linear dimensions and size. Results show average percent error not larger than 1.627%. Comparison of results with classical methods has showed the suitability of the developed methodology.

**“Caracterização e utilização de filmes ultrafinos poliméricos em sistemas líquidos através da técnica da reflectometria no domínio do tempo”**

**“Characterization and use of ultra thin film polymers in aqueous systems through Time Domain Reflectometry Technique”**

Dissertação Mestrado Mercedes Carrizo EESC/IFSC/IQSC/USP (Interunidades  
Ciência e Engenharia de Materiais)  
Orientador: Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Jr.

**Resumo:**

O desenvolvimento de metodologias, instrumentos, sensores, automação e tecnologias relacionadas à instrumentação, é necessário para que contribuam para a melhoria da competência e sustentabilidade do agronegócio brasileiro e preservação do meio ambiente, temas de extrema importância para o país. Este trabalho teve como objetivo a utilização de microeletrodos interdigitados recobertos com filmes finos de polímeros condutores para a análise de permissividade dielétrica e impedância de líquidos pela técnica de Reflectometria no Domínio do Tempo (TDR). As discontinuidades do arranjo de eletrodos, juntamente com a diferença intrínseca entre o polímero conjugado utilizado, aplicadas à técnica TDR, foram as principais ferramentas de análise nos sistemas líquidos estudados. A possibilidade de interação entre os polímeros e as substâncias responsáveis pelos diferentes tipos de paladares implica em alterações nas propriedades elétricas (incluindo a permissividade dielétrica) dos materiais transdutores, que foram acompanhadas pelas medidas de TDR. As membranas foram formadas pela técnica de automontagem (self-assembly) através da adsorção de filmes poliméricos sobre microeletrodos interdigitados de ouro. Os dispositivos foram expostos às substâncias básicas responsáveis pelos diferentes paladares (cloreto de sódio, sacarose, ácido clorídrico e quinino) e em diferentes bebidas como leite, café e vinho. Para a caracterização dos sensores utilizou-se a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para análise das interações entre os polímeros e as substâncias de interesse. O desempenho dos sensores gustativos foi investigado segundo sua sensibilidade e seletividade através de medidas AC. Também através das medidas AC e análise estatística através do PCA concluiu-se que a língua eletrônica foi seletiva entre as soluções responsáveis pelo paladar e os diferentes tipos de bebidas estudadas neste trabalho.

**Abstract:**

The development of methodologies, instruments, sensors, automation and technologies related to the instrumentation, is necessary to contribute for the improvement of the ability and sustainability of the Brazilian agribusiness and preservation of the environment, subjects of extreme importance for the country. This work had as objective the use of interdigitated microelectrodes recovered with fine conducting polymer films for the analysis of dielectric permittivity and impedance of liquids for the technique of Time Domain Reflectometry (TDR). The discontinuities of the arrangement of electrodes, together with the intrinsic difference between conjugated polymer used, applied to technique TDR, had been the main tools of analysis in the studied liquid systems. The possibility of interaction between responsible polymers and substances for the different types of palates implies in alterations in the electric properties (including the dielectric permittivity) of the transducer materials, that had been followed by the measures of TDR. The membranes had been formed by the self-assembly technique through the adsorption of polymeric films on interdigitated microelectrodes of gold. The devices had been displayed to

responsible basic substances for the different palates (sodium, chloride, sucrose, chloridric acid and quinine) and in different drinks as milk, b coffee and wine. For the characterization of the sensors was used Scanning Electronic Microscopy technique for analysis of the interactions between polymers and substances of interest. The performance of the taste sensors was investigated as its sensitivity and selectivity through AC measurements. Also through the AC measurements and statistics analysis through the PCA we concluded that the electronic tongue was selective enters the responsible solutions for the palate and the different types of drinks studied in this work.

### **“Método complementar de análise da qualidade de madeira com técnicas do processamento digital de imagens”**

### **“Complementary methodology for wood quality analysis by means of image processing techniques”**

Dissertação de Mestrado Thiago Pirola Ribeiro UFSCar (Ciência da Computação)

Orientador: Dr. Paulo E. Cruvinel

#### **Resumo:**

Este trabalho apresenta um método complementar de análise da qualidade de madeira com técnicas do processamento digital de imagens e estabelece um vetor de parâmetros indicadores de qualidade baseado na caracterização de aspectos microscópicos e sub-microscópicos.

Medidas e identificação de vasos, raios e fibras, bem como ângulo microfibrilar são realizados em amostras de madeira a partir da análise de imagens digitais obtidas com técnicas de microscopia de luz e de força atômica, bem como com técnicas de limiarização, classificação segmentação por crescimento de região, filtragem e afinamento.

Resultados obtidos a partir de estudos de casos com as espécies *Amburana cearensis*, *Cedrela fissili*, *Eucalyptus saligna* e *Hymenaea stilbocarpa* mostraram erro médio percentual na classe de 5%, o que indica a potencialidade da metodologia desenvolvida e a sua utilidade na caracterização complementar de parâmetros de qualidade de madeiras brasileiras.

#### **Abstract:**

This work presents a complementary methodology for wood quality analysis by means of digital image processing techniques. Also it defines a vector of parameters having a set of quality indicators as a function of the wood

microscopy and submicroscopy aspects.

Calibration and testing of the developed methodology were obtained using optic and atomic force microscopy images from a set of studies with four different wood species (*Amburana cearensis*, *Cedrela fissili*, *Eucalyptus saligna*, *Hymenaea stilbocarapa*). The images were processed using the developed methodology, which includes digital image processing operations such as threshold, classification, segmentation by region growing, filtering, and skeletonization.

Results have shown for a set of measurements, obtained by measuring vessel, radii, and fibers, as well as microfibril angle, percentual average error around 5%, i.e., indicating the potentiality of such methodology and its suitability to complement Brazilian wood quality analysis.